

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003. 03. 13

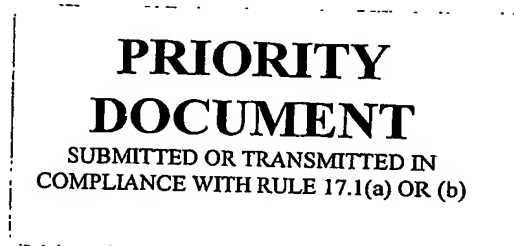
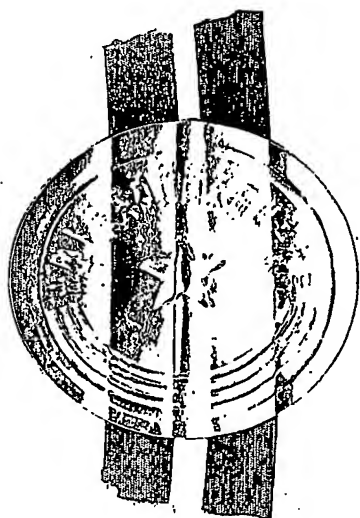
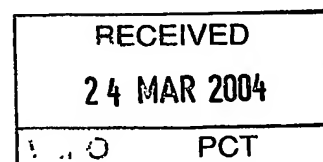
申 请 号： 03119600. 4

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种制备生物柴油的方法

申 请 人： 清华大学

发明人或设计人： 杜伟、徐圆圆、刘德华



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 荣 川

2004 年 3 月 1 日

1. 一种制备生物柴油的方法, 其特征在于: 是以短链脂肪酸酯作为酰基受体, 利用生物酶催化动植物油脂进行转酯反应, 短链脂肪酸酯: 油脂的摩尔比为 3:1~20:1, 经 4~20 小时反应后, 即生产出生物柴油, 其生产过程为:

- 1) . 置于可自动控温的往复摇床中加热至 20℃~60℃;
- 2) . 利将短链脂肪酸酯与油脂按摩尔比为 3:1-20:1 装入具塞三角瓶中混合均匀;
- 3) . 加入基于油脂质量 30% 的脂肪酶开始反应, 经 4~20 小时反应后, 可生产出生物柴油。

2. 根据权利要求 1 所述的制备生物柴油的方法, 其特征在于: 所述短链脂肪酸酯为乙酸甲酯、乙酸乙酯。

3. 根据权利要求 1 所述的制备生物柴油的方法, 其特征在于: 所述脂肪酶为 Novozym435。

4. 根据权利要求 1 所述的制备生物柴油的方法, 其特征在于: 所述油脂为动植物油脂: 如蓖麻油、菜籽油、大豆油、鱼油。

一种制备生物柴油的方法

技术领域

本发明属于生物油料合成领域，特别涉及以短链脂肪酸酯为酰基受体、将可再生的动植物油脂转化生成生物燃油的一种制备生物柴油的方法。

背景技术

由动植物油脂通过转酯反应生成的长链脂肪酸酯类物质，是一种新型的无污染可再生能源，被称为生物柴油。其燃烧性能可以与传统的石油系柴油媲美，由于生物柴油燃烧后发动机排放出的尾气里有害物质比传统石化柴油降低了 50%。目前生物柴油的研究和应用已经受到了广泛的关注。

目前生物柴油的生产方法主要是将动植物油脂与一些短链醇（甲醇、乙醇等）在催化剂的催化作用下发生转酯反应而得。根据所使用的催化剂的不同，生物柴油的生产方法有化学法和酶法两种。化学法使用的催化剂包括酸催化剂和碱催化剂，容易造成二次污染。目前在利用生物酶法转化可再生的动植物油脂制备生物柴油的生产工艺中，主要是利用一些短链醇如甲醇、乙醇等作为酰基受体。这些短链醇极易导致酶失活，而且反应过程中生成的副产物甘油容易附着在脂肪酶表面，从而使得反应难以继续进行；同时，在酶的回用实验中，需要对酶进行一些特别的处理（如利用有机溶剂冲洗副产物甘油等）才能使酶部分恢复活性，大量有机溶剂的使用不仅增大了整个生产工艺的成本，而且，也为大规模生产的操作控制带来一定的困难。

发明内容

本发明的目的是提出一种制备生物柴油的方法，其特征在于：以短链脂肪酸酯作为酰基受体，利用生物酶催化动植物油脂进行转酯反应，短链脂肪酸酯：油脂的摩尔比为 3: 1~20: 1，经 4~20 小时反应后，即生产出生物柴油。其生产过程为：

1. 置于可自动控温的往复摇床中加热至 20℃~60℃；

2. 将短链脂肪酸酯与油脂按摩尔比为 3:1-20:1 装入具塞三角瓶中混合均匀;
3. 加入油脂质量 30% 的脂肪酶开始反应, 4~20 小时后可生产出生物柴油。

所述短链脂肪酸酯为乙酸甲酯、乙酸乙酯。

所述脂肪酶为 Novozym435

所述油脂为动植物油脂, 如蓖麻油, 菜籽油, 大豆油, 鱼油

本发明的有益效果是反应条件温和、具有环境友好性、反应过程简单易控; 反应后将脂肪酶滤出干燥后可进行反复回用, 在回复利用中脂肪酶仍可保持较高的催化活性。

具体实施方式

本发明为一种制备生物柴油的方法。是以短链脂肪酸酯作为酰基受体, 利用生物酶催化动植物油脂进行转酯反应, 短链脂肪酸酯: 油脂的摩尔比为 3: 1~20: 1, 经 4~20 小时反应后, 即生产出生物柴油。其生产过程为:

1. 将短链脂肪酸酯与油脂按摩尔比为 3:1-20:1 装入具塞三角瓶中混合均匀;
2. 置于可自动控温的往复摇床中加热至 20℃~60℃;
3. 加入油脂质量 30% 的固定化脂肪酶开始反应, 经 4~20 小时反应后, 可生产出生物柴油。

所述短链脂肪酸酯为乙酸甲酯、乙酸乙酯。

所述脂肪酶为 Novozym435 (来源于 *Candida antarctica*)

所述油脂为动植物油脂, 如蓖麻油, 菜籽油, 大豆油, 鱼油

实施例 1

将乙酸甲酯 9.6g 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 20℃ 后, 加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~9 小时后生产出生物柴油 9.1g。

实施例 2

将乙酸甲酯 9.6g 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 30℃ 后, 加入油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 6~8 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 3

将乙酸甲酯 9.6 g 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 5~7 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 4

将乙酸甲酯 9.6 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 60℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 4~7 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 5

将乙酸甲酯 2.4g 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 8~10 小时后生产出生物柴油 8.8g。

实施例 6

将乙酸甲酯 4.8g 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~9 小时后生产出生物柴油 9.0g。

实施例 7

将乙酸甲酯 12 g 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 6~8 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 8

将乙酸甲酯 19.2 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~10 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 9

将乙酸乙酯 10g 与大豆油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶

Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 10~14 小时后生产出生物柴油 8.2g。

实施例 10

将乙酸甲酯 9.6g 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 20℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~9 小时后生产出生物柴油 9g。

实施例 11

将乙酸甲酯 9.6g 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 30℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 6~9 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 12

将乙酸甲酯 9.6 g 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 5~7 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 13

将乙酸甲酯 9.6 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 60℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 4~7 小时后生产出生物柴油 9.2g

实施例 14

将乙酸甲酯 2.4g 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 8~10 小时后生产出生物柴油 8.8g。

实施例 15

将乙酸甲酯 4.8g 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~9 小时后生产出生物柴油 9.0g。

实施例 16

将乙酸甲酯 12 g 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控

温的往复摇床中加热至 40℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应，经 6~8 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 17

将乙酸甲酯 19.2 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后，加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应，经 7~10 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 18

将乙酸乙酯 10 g 与菜籽油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应，经 10~14 小时后生产出生物柴油 8.0g。

实施例 19

将乙酸甲酯 9.6g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 20℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应，经 7~9 小时后生产出生物柴油 9.1g。

实施例 20

将乙酸甲酯 9.6g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 30℃后，加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应，经 6~9 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 21

将乙酸甲酯 9.6 g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后，加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应，经 5~7 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 22

将乙酸甲酯 9.6 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀，并置于可自动控温的往复摇床中加热至 60℃后，加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应，经 4~7 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 23

15
将乙酸甲酯 9.6g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 60℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 6~9 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 24

将乙酸甲酯 9.6 g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 5~7 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施 25

将乙酸甲酯 2.4g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 8~10 小时后生产出生物柴油 8.8g。

实施例 26

将乙酸甲酯 4.8g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~9 小时后生产出生物柴油 9.0g。

实施例 27

将乙酸甲酯 12 g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 6~8 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 28

将乙酸甲酯 19.2 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~10 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 29

将乙酸乙酯 10g 与蓖麻油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃后, 加入基于油脂质量 30%的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 10~14 小时后生产出生物柴油 8.1g。

实施例 30

将乙酸甲酯 2.4g 与鱼油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃ 后, 加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 8~10 小时后生产出生物柴油 8.5g。

实施例 31

将乙酸甲酯 4.8g 与鱼油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃ 后, 加入油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~9 小时后生产出生物柴油 9.0g。

实施例 32

将乙酸甲酯 9.6 g 与鱼油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃ 后, 加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 5~7 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 33

将乙酸甲酯 12 g 与鱼油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃ 后, 加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 6~8 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 34

将乙酸甲酯 19.2 与鱼油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃ 后, 加入油脂重量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~10 小时后生产出生物柴油 9.2g。

实施例 35

将乙酸甲酯 9.6g 与鱼油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 40℃ 后, 加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 7~9 小时后生产出生物柴油 9.1g。

实施例 36

将乙酸乙酯 10g 与鱼油 9.65g, 装入具塞三角瓶中混合均匀, 并置于可自动控温的往复摇床中加热至 50℃ 后, 加入基于油脂质量 30% 的固定化脂肪酶

Novozym435 (10,000PLU/g) 开始反应, 经 10~14 小时后生产出生物柴油 8.0g。

根据上述实施例, 分别以乙酸甲酯或乙酸乙酯等短链脂肪酸酯作为酰基受体, 在适宜的温度范围下加入油脂质量 30% 的固定化脂肪酶 Novozym435 (来源于 *Candida antarctica*), 不同动植物油脂(蓖麻油, 菜籽油, 大豆油, 鱼油等)都能被有效转化生成生物柴油。短链脂肪酸酯与油脂最优的反应摩尔比为 4:1-14:1, 置于可自动控温的往复摇床中加热至最优的反应温度为 30℃-50℃。